

УДК 53.096,537.9

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОПРОТИВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

© 2020 г. А. Ф. Галиев^{1, *}, А. Н. Лачинов¹, В. М. Корнилов², Р. М. Гадиев²

¹Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Башкирский государственный педагогический университет имени М. Акмуллы, Уфа, Россия

*E-mail: azat-red@ya.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Исследована температурная зависимость удельного сопротивления тонких пленок полидифениленфталида в высокопроводящем состоянии. В области низких температур наблюдается металлический тип проводимости, указывающий на возможность переноса заряда в пленках по узкой зоне проводимости в запрещенной зоне.

DOI: 10.31857/S0367676520050099

В течение ряда лет исследовались эффекты переключения при различных внешних воздействиях в субмикронных пленках полимеров из группы полигетероариленов [1, 2]. Был обнаружен ряд необычных свойств высокопроводящего состояния (ВПС), возникающего в результате переключения: анизотропия проводимости; наличие областей аномального переноса заряда, представляющих собой отдельные каналы [1]; высокая электропроводность до $10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; пороговый характер всех эффектов; обратимый характер всех эффектов. Важной задачей остается исследование электрофизических свойств полимеров в состоянии с высокой проводимостью. В данной работе исследована температурная зависимость сопротивления полимерных пленок в вертикальной структуре в ВПС.

В качестве объектов исследования были выбраны пленки известного полимера из класса полиариленфталидов — полидифениленфталида (ПДФ) коммерческого производства [3]. Образцы для измерений представляли собой многослойную вертикальную структуру с тремя последовательно нанесенными слоями полимерной пленки и четырьмя металлическими электродами. Electroды были расположены таким образом, чтобы получить линейную вертикальную структуру (рис. 1а). Расстояние между электродами задавалось толщиной полимерных слоев и составляло $200 \pm 15 \text{ нм}$. Площадь пересечения контактов определялась геометрией теневых масок и

составляла 1 мм^2 . Алюминиевые электроды толщиной $50 \pm 5 \text{ нм}$ наносили в вакууме термодиффузионным методом. Полимерные пленки формировали методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне. Измерения проводили четырехзондовым методом измерителем Keythley 2400 в высоковакуумной низкотемпературной установке Janis.

На рис. 1б представлена температурная зависимость удельного сопротивления ρ полимерной пленки, находящейся в ВПС. С ростом температуры ρ увеличивается, изменяясь от $1.8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 48 К до $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300 К. Температурная зависимость имеет металлоподобный характер. Для сравнения на том же рисунке представлена температурная зависимость сопротивления алюминиевого электрода. Видно, что при комнатной температуре значения сопротивлений полимерной пленки и алюминия близки. Однако наклоны температурных зависимостей разные и у алюминия он больше, что заметно сказывается в области низких температур. Анализ температурной зависимости для полимерной пленки показал, что эта зависимость содержит квадратичную компоненту, которая на три порядка меньше линейной. Подобный тип нелинейного вклада ранее наблюдался в органических электропроводящих сопряженных полимерах, имеющих делокализованные валентные π -электроны, например, полиацетилена, полифенилена, полипирроле и других [4–6]. Однако необходимо подчеркнуть,

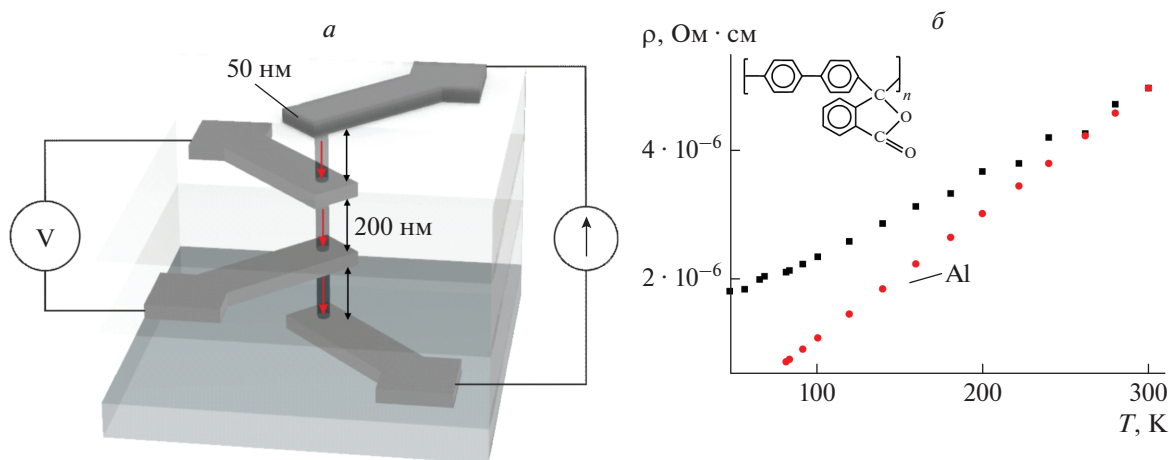


Рис. 1. Структура образцов и схема проведения измерений (а), структура мономера и зависимость удельного сопротивления полимерной пленки от температуры (б).

что в этих случаях высокая металлоподобная проводимость возникала в результате допирования этих соединений неорганическими низкомолекулярными соединениями. В работах [4, 7, 8] для объяснения металлоподобной зависимости проводимости привлекалась зонная модель, согласно которой транспорт носителей заряда осуществляется по узкой поляронной (солитонной) зоне проводимости, расположенной внутри запрещенной зоны. В связи с тем, что ПДФ является несопряженным полимером с большой шириной запрещенной зоны (4.2 эВ), прямой перенос моделей транспорта носителей заряда в полимерных системах с сопряжением π -электронов, по-видимому, некорректен для анализа полученных результатов данной работы. В то же время в работах [9, 10] было установлено, что в пленках ПДФ могут возникать глубокие электронные состояния вблизи уровня Ферми в результате захвата молекулами полимера избыточных зарядов и перехода молекул в иное

энергетически устойчивое состояние. Это состояние характеризуется изменением типа гибридизации четвертичного углерода, связывающего мономерные звенья полимерной цепи вида sp^2-sp^3 . При этом энергия новых электронных состояний близка к энергии уровня Ферми. По-видимому, в данном случае можно вести речь о некоем процессе самодопирования, который может происходить за счет отдельных фрагментов макромолекул с захваченными электронами. Происхождение этих электронов может быть различно: например, в результате полевой инжекции из электродов либо диффузии носителей зарядов в полимер при контакте с металлом.

Исследования термостимулированных явлений в пленках ПДФ подтвердили наличие групп электронных состояний в запрещенной зоне полимеров, в том числе и глубоких (рис. 2) [11]. Спектр таких состояний может сильно различаться в зависимости от химической природы полимера. Однако их объединяет наличие глубоких состояний, ранее обнаруженных методами вольт-амперной и вакуумной полевой спектроскопии [12, 13]. Наиболее наглядно взаимосвязь инжекционного механизма с генерацией электронных состояний в середине щели было продемонстрировано в [14]. В этой работе было показано, что при периодической инжекции носителей заряда в пленку ПДФ изменяется оптический спектр поглощения. Синхронно с электрическим сигналом происходит изменение заселенности электронных уровней, которое проявляется в модуляции коэффициента поглощения с максимумом спектра при 2.4 эВ, то есть вблизи середины щели. Для сравнения на рис. 2 представлены данные для ПДФ по различным методам для полиацетилена.

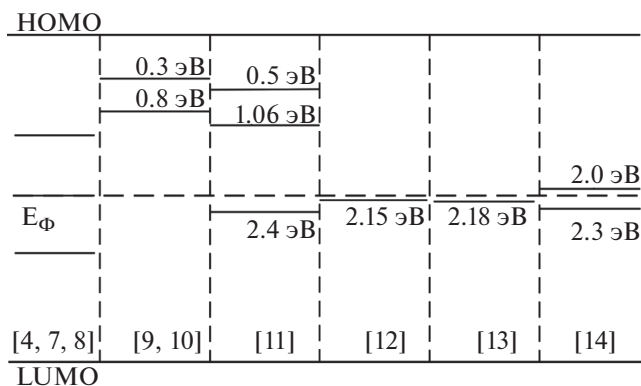


Рис. 2. Энергетическая диаграмма пленок ПДФ согласно различным методам измерения.

Результаты работ [9–14], а также результаты данной работы, по-видимому, позволяют при-

влекать для объяснения высокой металлоподобной температурной зависимости пленок несопряженного ПДФ возможность переноса носителей заряда по наведенной зоне проводимости, расположенной в середине запрещенной зоны полимера.

Работа выполнена при поддержке ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы” (номер гранта 075-15-2019-1651).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zherebov A. Yu., Lachinov A. N.* // Synth. Metals. 1991. V. 44. P. 99.
2. *Kornilov V. M., Lachinov A. N.* // Synth. Metals. 1992. V. 53. P. 71.
3. *Салазкин С.Н., Золотухин М.Г., Ковардаков В.А. и др.* // Высокомолек. соед. Сер. А. 1987. № 29. С. 1431; *Salazkin S. N., Zolotukhin M. G., Kovardakov V. A. et al.* // Pol. Sci. USSR. 1987. V. 29. P. 1572.
4. *Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 2099.
5. *D'esai P. D., James H. M., Ho C. Y.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. P. 1131.
6. *Masubuchi S., Mizoguchi K., Mizuno K. et al.* // Synth. Metals. 1987. V. 22. P. 41.
7. *Feldblum A., Kaufman J. H., Etemad S. et al.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 815.
8. *Chung T.-C., Kaufman J. H., Heeger A. J. et al.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 30. P. 702.
9. *Johansson N., Lachinov A., Stafström S. et al.* // Synth. Metals. 1994. V. 67. P. 319.
10. *Wua C. R., Lachinov A., Johansson N. et al.* // Synth. Metals. 1994. V. 67. P. 125.
11. *Накаряков А.С., Лачинов А.Н., Пономарев А.Ф. и др.* // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 2397; *Nakaryakov A. S., Lachinov A. N., Ponomarev A. F. et al.* // Phys. Sol. St. 2011. V. 53. P. 2525.
12. *Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Загуренко Т.Г. и др.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. С. 728; *Lachinov A. N., Kornilov V. M., Zagurenko T. G. et al.* // JETP. 2006. V. 102. P. 640.
13. *Юмагузин Ю.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. С. 303; *Yumaguzin Yu. M., Lachinov A. N., Kornilov V. M.* // JETP. 2006. V. 103. P. 264.
14. *Лачинов А.Н., Жданов Э.Р., Рахмеев Р.Г. и др.* // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 181; *Lachinov A. N., Zhdanov E. R., Rakhmееv R. G. et al.* // Phys. Sol. St. 2010. V. 52. P. 195.